



P22020.P06

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant : H. FUJIMATSU et al.

Appln No. : 10/049,644

Group Art Unit: 1745

Filed : February 25, 2002

Examiner: Laura S. Weiner

For : Battery Electrode Plate, Method for Manufacturing the Same, and Nonaqueous-Electrolyte Rechargeable Battery Using the Same

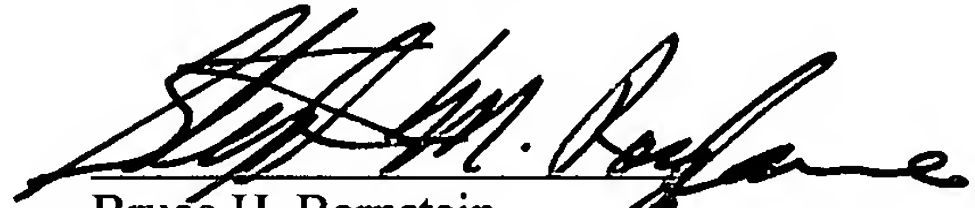
**SUPPLEMENTAL CLAIM OF PRIORITY  
SUBMITTING CERTIFIED COPY**

U.S. Patent and Trademark Office  
220 20<sup>th</sup> Street S.  
Customer Window, Mail Stop\_\_\_\_  
Crystal Plaza Two, Lobby, Room 1B03  
Arlington, VA 22202

Sir:

Further to the Claim of Priority filed February 25, 2002 and as required by 37 C.F.R. 1.55,  
Applicant hereby submits a certified copies of the application upon which the right of priority is granted  
pursuant to 35 U.S.C. §119, i.e., of Japanese Application Nos. 2000-198170, filed June 30, 2000 and 2001-  
141514, filed May 11, 2001 with verified English language translations.

Respectfully submitted,  
H. FUJIMATSU et al.

  
Bruce H. Bernstein  
Reg. No. 29,027  
*Reynolds*  
*31,296*

June 30, 2004  
GREENBLUM & BERNSTEIN, P.L.C.  
1950 Roland Clarke Place  
Reston, VA 20191  
(703) 716-1191

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日            2 0 0 0 年   6 月 3 0 日  
Date of Application:

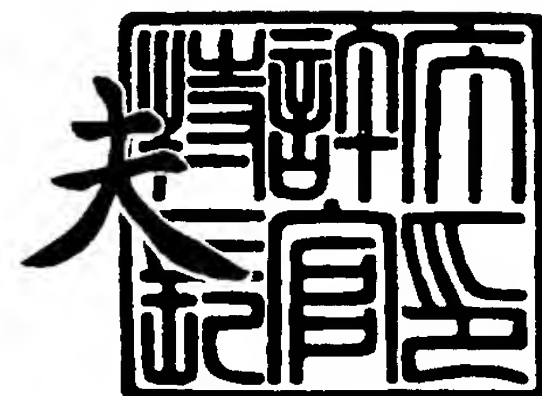
出 願 番 号            特 願 2 0 0 0 - 1 9 8 1 7 0  
Application Number:  
[ST. 10/C] :            [ J P 2 0 0 0 - 1 9 8 1 7 0 ]

出   願   人            松 下 電 器 産 業 株 式 会 社  
Applicant(s):

2 0 0 4 年   6 月 1 5 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 2205010073

【提出日】 平成12年 6月30日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01M 4/04

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 藤松 仁

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 飯島 孝志

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 白根 隆行

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 芳澤 浩司

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 越名 秀

【特許出願人】

【識別番号】 000005821

【氏名又は名称】 松下電器産業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100080827

【弁理士】

【氏名又は名称】 石原 勝

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 011958

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9006628

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 電池用電極板とその製造方法及びこれらを用いた非水電解液二次電池

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 正極板または負極板の絶縁層として用いるポリオレフィン系樹脂に溶媒を混合する工程と、

前記ポリオレフィン系樹脂と溶媒との混合物を、前記ポリオレフィン系樹脂の一部あるいは全体が溶融する温度で加熱して、全体として粘度の高いゲル化したゲル状溶液を作製する工程と、

前記ゲル状溶液を正極板または負極板の表面に塗布して絶縁層を形成する工程と、

前記絶縁層を形成した正極板または負極板を加熱する乾燥工程とを有していることを特徴とする電池用電極板の製造方法。

【請求項 2】 所定の温度に加熱することによって作製したゲル状溶液を、急激に冷却した後に、正極板または負極板に塗布し、電極板と絶縁層が一体化するようにした請求項 1 に記載の電池用電極板の製造方法。

【請求項 3】 乾燥工程における加熱温度を、ゲル状溶液中の溶媒の沸点以上で、かつポリオレフィン系樹脂の融点以下に設定した請求項 1 または 2 記載の電池用電極板の製造方法。

【請求項 4】 絶縁層としてポリエチレンを用い、このポリエチレンを溶媒と混合すると共にポリエチレンが十分に均一に溶解する温度に加熱してゲル状溶液を作製するようにした請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の電池用電極板の製造方法。

【請求項 5】 絶縁層に用いるポリエチレンの形状が繊維状であることを特徴とする請求項 4 に記載の電池用電極板の製造方法。

【請求項 6】 請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の製造方法により作製された電池用電極板。

【請求項 7】 請求項 6 に記載の電池用電極板を備えた非水電解液二次電池。

**【発明の詳細な説明】****【 0 0 0 1 】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、主として非水電解液二次電池における正、負の電極板を製造する方法に関するものである。

**【 0 0 0 2 】****【従来の技術】**

近年、A V 機器あるいはパソコン等の電子機器のポータブル化、コードレス化が急速に進んでおり、これらの駆動用電源として小型、軽量で高エネルギー密度を有する二次電池への要求が高まっている。この中でリチウムを活物質とするリチウム二次電池に代表される非水電解液二次電池はとりわけ高電圧、高エネルギー密度を有する電池として期待が大きい。この非水電解液二次電池の正極板、負極板、セパレータは、それぞれ独立に構成されており、一般的にセパレータの面積が最も広く、負極板、正極板の順に狭くする必要がある。従ってセパレータのみの面積部分が存在する。その結果としてセパレータの電池容量に関与しない部分が電池空間を大きく占めることとなり電池の単位体積あたりの放電容量を低減させることになる。またセパレータはポリエチレンやポリプロピレンから製造されている。

**【 0 0 0 3 】**

さらにセパレータ、正極板および負極板、それぞれが独立に存在しているため、セパレータと正極板または負極板との間に隙間が生じる。そのため充放電中の電極板表面と電解液等の反応により発生したガスが、その隙間に溜まり、電池特性を劣化させることもある。

**【 0 0 0 4 】**

電極板とセパレータが一体化している例には熱溶着を用いる場合と、本発明のように電極板上に絶縁層を塗布する場合がある。熱溶着を用いる例ではポリマー電池の工程が挙げられる（米国特許 5 4 6 0 9 0 4 号）。ここでは、セパレータと電極板をそれぞれ個別に作製し熱溶着により、電極板とセパレータを一体化している。さらに、セパレータを多孔性膜とするため、セパレータ成膜時に可塑剤

を含有させ、熱溶着後に可塑剤を抽出する工程を有する。そのため、工程が非常に複雑になり、生産性の低下やコスト増加で不利となる。

#### 【 0 0 0 5 】

一方、電極板上に絶縁層を塗布する例として、特開平 1 0 - 5 0 3 4 8 号公報、特開平 1 1 - 2 8 8 7 4 1 号公報等に記載されるものがある。特開平 1 0 - 5 0 3 4 8 号公報では、電極板に加熱溶解したポリエチレンワックスを塗布し、その後サーマルヘッド等を用いて孔をあけている。すなわち、この方法では、塗布した樹脂層はいずれの場合にも均質膜になり、セパレータとして機能させるには何らかの方法で孔をあけて多孔膜とする必要があるからである。当該公報にも孔を何らかの方法であけることが記載されている。また、特開平 1 1 - 2 8 8 7 4 1 号公報には、高分子材料を溶媒に溶解させ塗布を行う一般的な高分子フィルム生成法が記載されている。しかしながら、ポリエチレン等のポリオレフィン系樹脂に対し溶解性に富んだ溶媒がなく、このような一般的な方法では絶縁層膜の作成は極めて困難である。そのため、当該公報においても高分子材料としてポリオレフィン系樹脂が挙げられていない。

#### 【 0 0 0 6 】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明は上記従来の課題に鑑みてなされたもので、比較的安価で、かつ電池に対し安定な素材であるポリエチレンなどのポリオレフィン系樹脂をセパレータとして使用しながらも、正極板または負極板に前記ポリオレフィン系樹脂を塗布して、正極板または負極板と絶縁層を一体化し、電池内空間に占めるセパレータのみの体積をなくし、かつ正極板または負極板と絶縁層の界面接合をを向上させることにより電池特性を向上させることができる電池用電極板の製造方法を提供することを目的としている。

#### 【 0 0 0 7 】

##### 【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するために、本発明の電池用電極板の製造方法は、正極板または負極板の絶縁層として用いるポリオレフィン系樹脂に溶媒を混合する工程と、前記ポリオレフィン系樹脂と溶媒との混合物を、前記ポリオレフィン系樹脂の一

部あるいは全体が溶融する温度で加熱して、全体として粘度の高いゲル化したゲル状溶液を作製する工程と、前記ゲル状溶液を正極板または負極板の表面に塗布して絶縁層を形成する工程と、前記絶縁層を形成した正極板または負極板を加熱する乾燥工程とを有していることを特徴としている。

#### 【 0 0 0 8 】

この電池用電極板の製造方法では、従来セパレータが最も大きな面積を占めていたのに対し、セパレータに相当する絶縁層と正極板または負極板の面積を等しくできるため、セパレータのみが占めていた部分を利用できるようになり、電池単位体積あたりの放電容量を向上させることができる。

#### 【 0 0 0 9 】

また絶縁層と正極板または負極板が一体化しているため、従来のセパレータよりも界面の接合が改善され、電池特性を向上させることができる。

#### 【 0 0 1 0 】

上記発明において、所定の温度に加熱することによって作製したゲル状溶液を、室温以下、例えば 3 0 ℃ ～ - 1 7 3 ℃ の温度まで急激に冷却（温度差を 1 0 0 ℃ 以上にすることが好ましい。）した後に、正極板または負極板に塗布することが望ましい。これにより、ゲル状溶液を徐々に冷却した場合には、冷却過程における冷却時間や温度差などの温度履歴に伴って冷却後のゲル状溶液の品質にばらつきが生じるのに対し、急激に冷却することによって冷却時のポリオレフィン系樹脂のゲル化状態を一定にして、常に同一品質を確実に維持したゲル状溶液を再現性良く得ることができ、実用化に際して生産性が向上すると共に、乾燥工程などにおける温度設定が容易となる。

#### 【 0 0 1 1 】

また、上記発明の乾燥工程における加熱温度を、ゲル状溶液中の溶媒の沸点以上で、かつポリオレフィン系樹脂の融点以下に設定することが望ましい。これにより、乾燥時にポリオレフィン系樹脂の表面とその近傍に一部溶出したポリオレフィン系樹脂が析出する。これらが相互に結合して多孔質層となり、正極板と負極板の絶縁層となるとともに熱処理設備を簡単なものとできる。

#### 【 0 0 1 2 】



さらに上記発明において、絶縁層としてポリエチレンを用い、このポリエチレンを溶媒と混合すると共にポリエチレンが十分に均一に溶解する温度、例えば30℃～140℃の温度に加熱してゲル状溶液を作製すれば、最も好ましい電極板を作成できることが確認されている。

#### 【0013】

加えて、前記絶縁層として用いるポリエチレンの形状が繊維状である場合、正極板または負極板との結着性が良く、より好ましい。

#### 【0014】

上記発明を用いて作製した電極板を用いた電池は、従来の電池よりも極板面積を広く設計できるため、セパレータのみが占有していた体積に相当する部分に活物質を入れられるため電池の単位体積あたりの放電容量が向上する。

#### 【0015】

##### 【発明の実施の形態】

以下、本発明の好ましい実施の形態について図面を参照しながら説明する。

#### 【0016】

図1は本発明の電池用電極板の製造方法を具現化するための製造工程を工程順に示した工程図であり、この工程図は、各工程をわかりやすく模式的に図示したものである。先ず(a)の工程では、絶縁層として用いるゲル状溶液5を作製するのに必要なポリオレフィン系樹脂1として、繊維状のポリエチレン粉末を被加熱容器2内に入れ、さらにトルエン、デカリン、テトラクロロエタン、キシレン、ジクロロベンゼンまたはN-メチルピロリドンのうちいずれかを有機溶媒3として被加熱容器2内に入れる。このとき、被加熱容器2内では、ポリオレフィン系樹脂1が溶媒3に対して溶解するのではなく混合されるだけである。またポリオレフィン系樹脂1として用いるポリエチレンは、撥水性および撥油性が低く、かつ耐薬品性に優れていることから有機溶媒3中でも不活性である。

#### 【0017】

次に(b)に示すように、被加熱容器2は、ガラス封印された状態で加熱室4内に収納されて、内部のポリオレフィン系樹脂1および溶媒3が所定の温度になるまで加熱される。ここでポリオレフィン系樹脂1は溶媒3の存在によって融点

が低下しており、上記所定の温度はポリオレフィン系樹脂 1 の融点以下であってポリオレフィン系樹脂 1 の一部又は全体が溶融する温度に設定される。この所定の温度はポリオレフィン系樹脂 1 がポリエチレンである場合に、1 4 0℃が最も好ましい。これによりポリオレフィン系樹脂 1 としてのポリエチレンは、その一部又は全体が溶媒 3 中に溶けだして、全体として粘度の高い溶液状にゲル化し、ゲル状溶液 5 を作製する。

#### 【 0 0 1 8 】

続いて、ゲル状溶液 5 は、例えば (c) に示すように、被加熱容器 2 を氷水 6 に浸漬する急冷手段により、急激にほぼ 0℃の温度に低下するように冷却される。このようにゲル状溶液 5 を急激に冷却した場合には、冷却時のポリエチレンゲル化状態を均一化して、常に同一品質を確実に維持したゲル状溶液 5 を再現性良く得ることができ、実用化に際して生産性が向上すると共に、後述する乾燥工程などにおける温度設定が容易となる。これに対し、ゲル状溶液 5 を徐々に冷却した場合には、その冷却過程における冷却時間や温度差などの温度履歴に伴って冷却後のゲル状溶液 5 の品質にばらつきが生じる。

#### 【 0 0 1 9 】

上記ゲル状溶液 5 は (d) に示すように、一旦常温とされた後に、(e) に示すように正極板または負極板 7 の両側表面上に加圧しながら所定の厚みに塗着されることにより絶縁層 8 が形成される。

#### 【 0 0 2 0 】

続いて、絶縁層 8 が形成された正極板または負極板 7 は (f) に示すように、乾燥室 9 内に収容して加熱される。このとき乾燥室 9 の温度はゲル状溶液 5 中の溶媒の融点以上であって、ポリオレフィン系樹脂 1 の融点以下に設定される。ゲル状溶液 5 は、上記温度で加熱されることにより内部に含有される溶媒が蒸発飛散するのに伴ってポリオレフィン系樹脂 1 の表面とその近傍に一部溶出したポリオレフィン系樹脂が析出する。これらが相互に結合して多孔質となり、多孔性の絶縁層 8 を形成することができる。最後に、この電極板を所定の寸法に打ち抜き、または切断することにより、所定の電池用電極板となる。

#### 【 0 0 2 1 】

上記工程を経て得られた電極板は正極または負極がセパレータに相当する絶縁層と一体となっているため、極板面積を大きくすることができ、電池単位体積あたりの放電容量が向上する。

#### 【0022】

また、正極板または負極板と絶縁層との界面の接合性の向上により、電池特性が向上する。

#### 【0023】

なお、上記実施の形態では、ポリオレフィン系樹脂1としてポリエチレンを用いる場合を例示して説明したが、このポリオレフィン系樹脂1としてはポリエチレン以外の結晶性を有するポリオレフィン系樹脂、例えばポリプロピレン、ポリメチルペンテン、ポリブテンなどを用いても、ゲル化可能な適当な溶媒3を選定することによって上述と同様の効果を得ることができる。

#### 【0024】

次に本発明者らが試みて好ましい結果を得ることができた実施例について説明する。

#### 【0025】

##### [第1の実施例]

ポリオレフィン系樹脂1として高密度ポリエチレン粉末と、溶媒3としてジクロロベンゼンとを混合し、これらの全体が115℃に昇温するまで加熱してポリエチレンの表面のみが粘性を帯びた状態のゲル状溶液5を作製した。なお、使用した高密度ポリエチレンの物性は密度が0.94 g/cm<sup>3</sup>で、分子量が125000である。上記ゲル状溶液5を0℃に急冷した後、グラファイトを活物質とした負極板上に塗布した。この電極板を乾燥した後切断したりチウム二次電池用の負極板を得た。正極板は活物質にLiCoO<sub>2</sub>を用いた。

#### 【0026】

これらの電極板を用いた電池を作製したところ、通常のセパレータを用いた電池よりも電池単位体積あたりの放電容量が向上し、高負荷特性にも優れる電池が得られた。

#### 【0027】

なお、以下に説明する各実施例は上記第 1 の実施例における一部のみを変更するものであるため、以下の各実施例の説明では、第 1 の実施例に対して変更した内容のみを列記することにする。

**【 0 0 2 8 】**

## [第 2 の実施例]

溶媒 3 としてテトラリンを用い、この溶媒 3 とポリエチレン粉末との混合物を、これらの全体が 1 0 5 °C に昇温するまで加熱した。

**【 0 0 2 9 】**

## [第 3 の実施例]

溶媒 3 としてデカリンを用い、この溶媒 3 とポリエチレン粉末との混合物を、これらの全体が 1 1 0 °C に昇温するまで加熱した。

**【 0 0 3 0 】**

## [第 4 の実施例]

ポリオレフィン系樹脂 1 として、低密度ポリエチレン粉末を用い、この低密度ポリエチレンと溶媒 3 の混合物を、これらの全体が 9 0 °C に昇温するまで加熱した。なお、使用した低密度ポリエチレンの物性は、密度が 0 . 9 2 g / c m<sup>3</sup> で、分子量が 1 1 5 0 0 0 である。この実施例において低密度のポリエチレンを用いれば 9 0 °C の比較的低温度の加熱でゲル状溶液 5 が得られるので産業的に有利と思われる。

**【 0 0 3 1 】**

## [第 5 の実施例]

ポリオレフィン系樹脂 1 として、ポリプロピレン粉末（融点 1 5 8 ~ 1 6 0 °C）を用い、このポリプロピレン粉末と溶媒 3 の混合物を、これらの全体が 1 4 0 °C に昇温するまで加熱した。

**【 0 0 3 2 】**

## [第 6 の実施例]

ポリオレフィン系樹脂 1 として、ポリメチルペンテン粉末を用い、このポリメチルペンテン粉末と溶媒 3 の混合物を、これらの全体が 1 5 0 °C に昇温するまで加熱した。

**【 0 0 3 3 】****[第 7 の実施例]**

ポリオレフィン系樹脂 1 として、ポリブテン粉末（融点 1 2 6 ～ 1 2 8 ℃）を用い、このポリブテン粉末と溶媒 3 の混合物を、これらの全体が 1 2 0 ℃に昇温するまで加熱した。

**【 0 0 3 4 】****[第 8 の実施例]**

上記ゲル状溶液 5 を  $\text{LiCoO}_2$  を活物質とする正極板または負極板に塗布した。

**【 0 0 3 5 】**

これら各実施例により得られた電池用電極板を用いた非水電解液二次電池においても、所要の充放電サイクル寿命を確保でき、かつ良好な保存特性が得られると共に、放電容量が向上したことを確認することができた。またいずれの電池においても、ポリエチレン製のセパレータを用いた場合と比較して安価に作製することができる。

**【 0 0 3 6 】****【発明の効果】**

以上のように、本発明の電池用電極板の製造方法によれば、極板面積を大きくできるので、電池単位体積あたりの放電容量を向上させることができ、正極板または負極板とセパレータに相当する絶縁層界面との接合が改良されるため、サイクル特性等の電池特性を改善することができる。

**【図面の簡単な説明】****【図 1】**

本発明の一実施の形態に係る電池用電極板の製造工程を示す工程図。

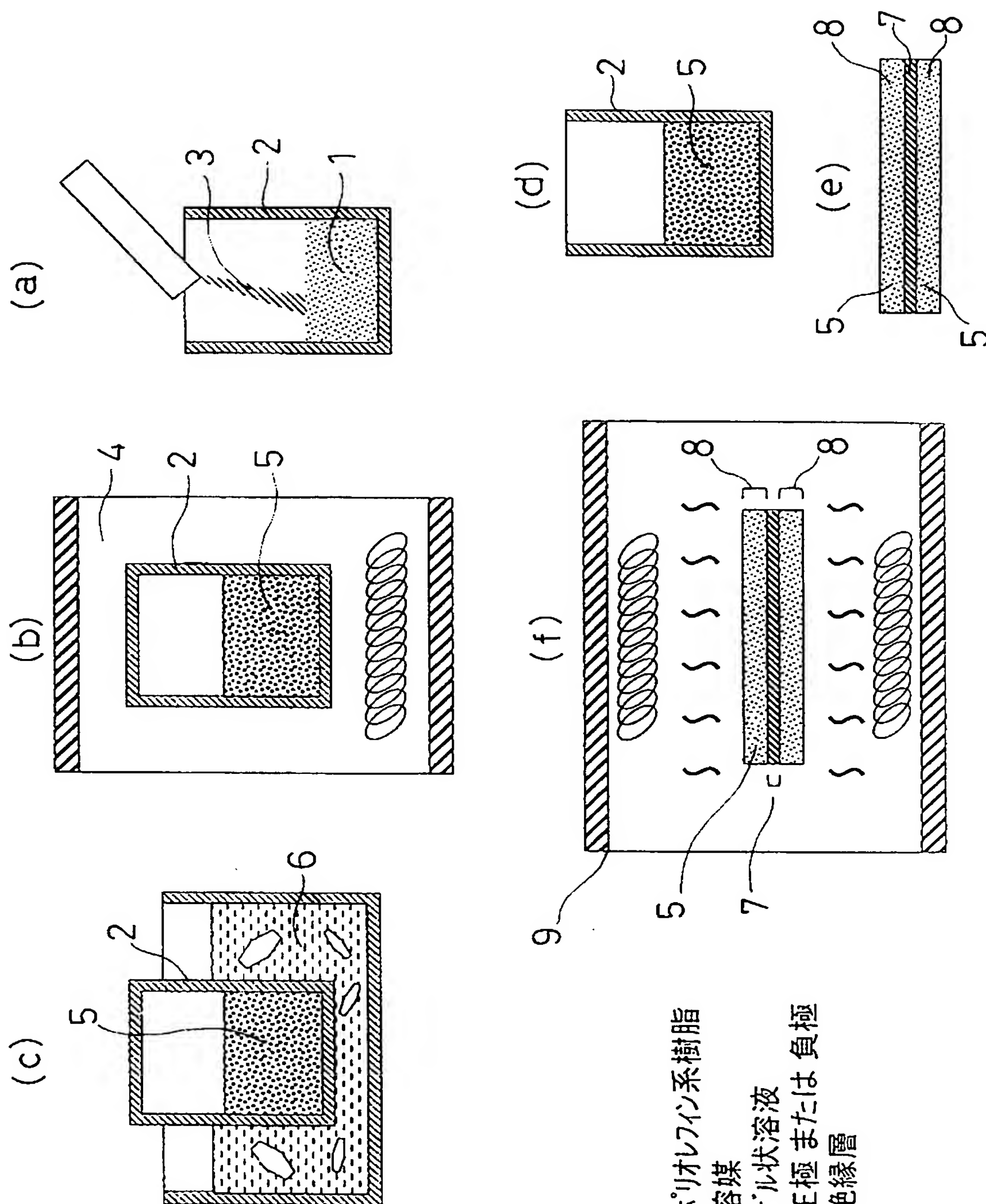
**【符号の説明】**

- 1 ポリオレフィン系樹脂
- 2 被加熱容器
- 3 溶媒
- 4 加熱室

- 5 ゲル状溶液
- 6 氷水
- 7 正極板又は負極板
- 8 絶縁層
- 9 乾燥室

【書類名】 図面

【図 1】



- 1. ポリオレフィン系樹脂
- 3. 溶媒
- 5. ゲル状溶液
- 7. 正極または負極
- 8. 絶縁層

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 正極板と負極板の間に存在する絶縁層の面積を、正極板または負極板と同一にすることにより、電極板の面積を広く設計できる電池用電極板の製造方法を提供する。

【解決手段】 正極板または負極板 7 の絶縁層 8 として用いるポリオレフィン系樹脂 1 に溶媒 3 を混合する工程と、前記ポリオレフィン系樹脂 1 と溶媒 3 との混合物を、前記ポリオレフィン系樹脂 1 の一部あるいは全体が溶融する温度で加熱して、全体として粘度の高いゲル化したゲル状溶液 5 を作製する工程と、前記ゲル状溶液 5 を正極板または負極板 7 の表面に塗布して絶縁層 8 を形成する工程と、前記絶縁層 8 を形成した正極板または負極板 7 を加熱する乾燥工程とを有している。

【選択図】 図1



【書類名】 手続補正書

【整理番号】 H1207132

【提出日】 平成12年 7月13日

【あて先】 特許庁長官殿

【事件の表示】

    【出願番号】 特願2000-198170

【補正をする者】

    【識別番号】 000005821

    【氏名又は名称】 松下電器産業株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100080827

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 石原 勝

## 【手続補正 1】

【補正対象書類名】 特許願

【補正対象項目名】 発明者

【補正方法】 変更

## 【補正の内容】

【発明者】

【住所又は居所】 長野県上田市上田原 1 0 8 8 - 7

【氏名】 藤松 仁

【発明者】

【住所又は居所】 長野県伊那市大字伊那郡 5 7 0 2 - 2

【氏名】 飯島 孝志

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 白根 隆行

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 芳澤 浩司

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 越名 秀

【その他】 発明者の住所を出願時に確認することを怠り、発明者の藤松 仁の住所を「大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内」、発明者の飯島 孝志の住所を「大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内」とそれぞれ誤って記載致しました。 正しくは、藤松 仁は「長野県上田市上田原 1 0 8 8 - 7

」、飯島 孝志は「長野県伊那市大字伊那郡 5 7 0 2 -  
2」であります。 よって手続補正書を提出致します。

【プルーフの要否】 要

特願 2 0 0 0 - 1 9 8 1 7 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 0 0 5 8 2 1 ]

|          |                       |
|----------|-----------------------|
| 1. 変更年月日 | 1 9 9 0 年 8 月 2 8 日   |
| [変更理由]   | 新規登録                  |
| 住 所      | 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 |
| 氏 名      | 松下電器産業株式会社            |

# VERIFICATION OF A TRANSLATION

I, the below named translator, hereby declare that:

My name and post office address are as stated below;

That I am knowledgeable in the English language and in the language in which the below identified application was filed, and that I believe the attached English translation of Japanese Patent Application No. 2000-198170 filed in Japan on 30th June 2000, is a true and complete translation.

Date: June 9, 2004

Name: Yoshito TAMURA

Signature: 

Address: 1101-1-407, Sawa, Kaizuka-shi

Osaka 597-0065 JAPAN

***ENGLISH TRANSLATION OF  
PRIORITY DOCUMENT***

**JAPANESE PATENT APPLICATION NO. 2000-198170**

**FILED ON 30TH JUNE 2000**

[DOCUMENT]                      SPECIFICATION

[TITLE OF THE INVENTION]

BATTERY ELECTRODE PLATE, METHOD FOR MANUFACTURING THE SAME,  
AND NONAQUEOUS-ELECTROLYTE RECHARGEABLE BATTERY USING THE SAME

[SCOPE OF CLAIMS]

[CLAIM 1] A method for manufacturing a battery electrode plate, comprising the steps of:

    mixing a solvent with a polyolefin resin for being used as an insulation layer of a positive electrode plate or negative electrode plate;

    preparing a gel-like solution that is a gelled solution as a whole having a high viscosity by heating the mixture of the polyolefin resin and the solvent at a temperature at which a part or the whole of the polyolefin resin melts;

    forming the insulation layer by coating the gel-like solution on a surface of the positive electrode plate or negative electrode plate; and

    drying the insulation layer by heating the positive electrode plate or negative electrode plate formed with the insulation layer.

[CLAIM 2] The method for manufacturing a battery electrode plate according to claim 1, wherein the gel-like solution is rapidly cooled, and after that it is coated on the positive electrode plate or negative electrode plate so that the electrode plate and the insulation layer are unitized.

[CLAIM 3] The method for manufacturing a battery electrode plate according to claim 1 or 2, wherein a heating temperature in the drying step is set at a temperature equal to or above a boiling point of the solvent in the gel-like solution, and at the same time, equal to or below a melting point of the polyolefin resin.

[CLAIM 4] The method for manufacturing a battery electrode plate according to any one of claims 1 to 3, wherein polyethylene is used as the insulation layer, the polyethylene is mixed with the solvent, and the mixture is heated up to a temperature at which the polyethylene is thoroughly uniformly dissolved so as to prepare the gel-like solution.

[CLAIM 5] The method for manufacturing a battery electrode plate according to claim 4, wherein the polyethylene used as the insulation layer is fibrous.

[CLAIM 6] A battery electrode plate prepared by the manufacturing method according to any one of claims 1 to 5.

[CLAIM 7] A nonaqueous-electrolyte rechargeable battery provided with the battery electrode plate according to claim 6.

#### [DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION]

[0001]

#### [TECHNICAL FIELD OF THE INVENTION]

The present invention primarily relates to a method for manufacturing positive and negative electrodes of a nonaqueous-electrolyte rechargeable battery.



[0002]

[DESCRIPTION OF PRIOR ARTS]

In recent years, there has been an increasing trend of electronic equipment, such as an audio-visual appliance or a personal computer, towards portable and cordless design, and demand for small and lightweight rechargeable batteries having high energy density has been growing. Among others, nonaqueous-electrolyte rechargeable batteries typified by lithium rechargeable batteries using lithium as an active material are particularly hoped for as batteries having a high voltage and a high energy density. A positive electrode plate, a negative electrode plate, and a separator of such nonaqueous-electrolyte rechargeable batteries are respectively formed independently, and a separator that generally occupies a largest area, a negative electrode plate, and a positive electrode plate, in that order, must be smaller in area. Consequently, there is an area that is occupied only by a separator. As a result, a portion of a separator that is not involved in a battery capacity largely occupies a space in the battery, reducing discharge capacity per unit volume of battery. Additionally, a separator is made of polyethylene or polypropylene.

[0003]

Further, because a separator, a positive electrode plate, and a negative electrode plate respectively independently

exist, a clearance is produced between the separator, and the positive electrode plate or the negative electrode plate.

Gases produced by reactions between electrode plate surfaces and the electrolyte, etc. during charging and discharging accumulate in the clearance, deteriorating battery characteristics.

[0004]

Using heat-fusing and coating an insulation layer on an electrode plate as the present invention describes are known as methods for unitizing an electrode plate and a separator. As an example of using heat-fusing, manufacturing steps of polymer batteries will be explained (U.S. Patent No. 5460904). With these steps, a separator and an electrode plate are independently prepared and are unitized together by heat-fusing. Further, to make the separator a porous membrane, the steps include a step in which the separator is made to contain a plasticizer when forming a separator membrane, and the plasticizer is extracted after the heat-fusing. Accordingly, the steps are very complex, inviting disadvantages such as lowering in productivity and rise in costs.

[0005]

On the other hand, examples of coating an insulation layer on an electrode plate are disclosed in Japanese Patent Laid-Open Publication Nos. 10-50348, 11-288741, and others. With a method disclosed in Japanese Patent Laid-Open

Publication No. 10-50348, a polyethylene wax is heated and melted, and is coated on an electrode plate, and after that the coated layer is perforated with means such as a thermal head. It means that, with this method, the coated resin layer becomes a homogenized membrane in any case, and the layer must be perforated by some means or other to make it a porous membrane so that the layer functions as a separator. Further, in Japanese Patent Laid-Open Publication No. 11-288741, a typical polymer film forming method is disclosed, in which a polymer material is melted in a solvent, and the solution is coated on an electrode plate. However, because a solvent having an excellent dissolving ability for a polyolefin resin such as polyethylene is not available, preparing an insulation layer membrane with such a common method is extremely difficult. Therefore, in this Patent Publication as well, polyolefin resins are not referred to as a polymer material.

[0006]

[PROBLEMS TO BE SOLVED BY THE INVENTION]

The present invention has been made in light of the conventional problems described above, and an object of the invention is to provide a method for manufacturing a battery electrode plate in which the electrode plate uses as a separator a polyolefin resin such as polyethylene, which is a material relatively low in costs and is stable for use in a battery, a positive electrode plate or a negative electrode

plate is unitized with an insulation layer through the coating of the polyolefin resin on the positive electrode plate or the negative electrode plate. Thus the volume of a separator in the space within a battery is minimized, and interfacial bonding between the positive electrode plate or the negative electrode plate and the insulation layer is improved, thereby enhancing battery characteristics.

[0007]

[MEANS FOR SOLVING THE PROBLEMS]

In order to achieve the object described above, a method for manufacturing a battery electrode plate according to the present invention includes the steps of: mixing a solvent with a polyolefin resin used as an insulation layer of a positive electrode plate or negative electrode plate; preparing a gel-like solution, or a gelled solution as a whole having a high viscosity, by heating the mixture of the polyolefin resin and the solvent at a temperature at which a part or the whole of the polyolefin melts; forming an insulation layer by coating the gel-like solution on a surface of the positive electrode plate or negative electrode plate; and drying it by heating the positive electrode plate or negative electrode plate formed with the insulation layer.

[0008]

In this method for manufacturing a battery electrode plate, the insulation layer that corresponds to a separator

and the positive electrode plate or negative electrode plate are made equal in area, as comparing to the conventional battery in which a separator occupies the largest area.

Thereby, a portion conventionally occupied only by a separator is utilized, so that discharge capacity per unit volume of battery is improved.

[0009]

At the same time, since the insulation layer and the positive electrode plate or the negative electrode plate are unitized together, better interfacial bonding is provided in comparison with a conventional separator, so that battery characteristics is improved.

[0010]

In the aforementioned invention, it is desirable to coat the positive electrode plate or negative electrode plate with the gel-like solution which is prepared by heating at predetermined temperature and then cooled down to equal or lower than room temperature, for example, from 30°C to -173°C (the temperature difference should preferably be equal or more than 100°C). According to the aforementioned process, the gelled state of polyolefin resin is made uniform and the gel-like solution with equal quality is obtained, while the gel-like solution would have uneven quality depending on a temperature history such as cooling time or temperature difference during the cooling process when the gel-like

solution is gradually cooled. Consequently, productivity is increased when the method is put to practical use, and temperature setting in a drying process is facilitated.

[0011]

Also, it is preferable to set the temperature of the drying process equal or higher than a boiling point of a solvent in the gel-like solution, and at the same time, equal or lower than a melting point of the polyolefin resin. With this temperature setting, a part of polyolefin resin melts out and precipitates on and near the surface of the polyolefin resin. Then the precipitated resins bond together to become porous insulation layers for positive and negative electrode plate. Additionally, a configuration of a heat treatment system will become simple.

[0012]

Further, in this invention, it is acknowledged that the most preferable type of electrode plate is prepared when polyethylene is used as an insulation layer and the gel-like solution is prepared by heating a solvent including the polyethylene at the temperature enough to evenly melt the polyethylene, i.e., 30°C to 140°C.

[0013]

Additionally, when polyethylene used as an insulation layer is fibrous, bonding ability with positive electrode plate or negative electrode plate would be improved and more

preferable result is obtained.

[0014]

A battery manufactured by the aforementioned manufacturing method will have larger electrode plate area as compared to the conventional model. Consequently, active material is contained in a space which is used to be occupied by a separator, and electric discharging capacity per volume of the battery is improved.

[0015]

[DESCRIPTION OF THE PREFERRED EMBODIMENTS]

Preferred embodiments of the invention will be described hereinafter referring the drawings.

[0016]

Fig. 1 orderly and schematically illustrates each of manufacturing steps for realizing a manufacturing method for a battery electrode plate according to the invention. In the step in Fig. 1(a), fibrous polyethylene powder is put in a vessel 2 for heating as a polyolefin resin 1 necessary for preparing a gel-like solution 5 used as an insulation layer, and any one of toluene, decalin, tetrachloroethane, xylene, dichlorobenzene or N-methylpyrrolidone is put as a solvent 3 in the vessel 2. At this time, in the vessel 2, the polyolefin resin 1 is not dissolved in the solvent 3, but it is only mixed with it. Polyethylene that is used as the polyolefin resin 1 is inactive in the solvent 3 because it has low water-

and oil-repellency, and has excellent chemical resistance.

[0017]

Next, as shown in Fig. 1(b), the vessel 2 in a glass-sealed state is received in a heating chamber 4, and is heated so that the polyolefin resin 1 and solvent 3 inside the vessel reach a predetermined temperature. Here the melting point of the polyolefin resin 1 is lowered because of the solvent 3, so that the predetermined temperature is set at a temperature which is equal to or below a melting point of the polyolefin resin 1, and at the same time, equal to a temperature at which a part or the whole of the polyolefin resin 1 melts. The predetermined temperature is most preferably 140°C when the polyolefin resin 1 is polyethylene. Thus a part or the whole of the polyethylene as the polyolefin resin 1 melts out in the solvent 3, gelled in a solution state as a whole having a high viscosity, and thus a gel-like solution 5 is prepared.

[0018]

Next, the gel-like solution 5 is, as shown in Fig. 1(c) for example, cooled so that the temperature rapidly lowers to a temperature of almost 0°C by rapid-cooling means such as the immersion of the vessel 2 in water 6 with ice. When the gel-like solution 5 is rapidly cooled as described above, the gelled state of polyethylene when cooled is made uniform, and the gel-like solution 5 is obtainable, with equal quality and with good reproducibility. Productivity is therefore increased



when the method is put to practical use, and temperature setting in a drying step that will be described below is facilitated. Contrary to this, when the gel-like solution 5 is gradually cooled, the gel-like solution 5 has uneven quality depending on a temperature history such as cooling time or temperature differences during the cooling step.

[0019]

The gel-like solution 5 is, as shown in Fig. 1(d), once brought to a room temperature, and then, as shown in Fig. 1(e), coated under pressure on the surfaces of both sides of the positive electrode plate or negative electrode plate 7 with a predetermined thickness to form insulation layers 8.

[0020]

Next, the positive electrode plate or negative electrode plate 7 formed with the insulation layers 8 is, as shown in Fig. 1(f), received in a drying chamber 9 for heating. At this time, the drying chamber 9 is set at a temperature that is equal to or higher than a boiling point of a solvent in the gel-like solution 5, and at the same time, equal to or lower than a melting point of the polyolefin resin 1. As the gel-like solution 5 is heated with the temperature described above, the solvent contained in the gel-like solution 5 evaporates and scatters, causing a part of polyolefin resin to melt out and precipitate on and near the surface of the polyolefin resin 1. The precipitated resins bond together to become

porous, so that the insulation layers 8 that are porous are formed. Finally, the electrode plate is stamped or cut in predetermined dimensions to make a desired battery electrode plate.

[0021]

In an electrode plate obtained through the steps described above, a positive electrode plate or a negative electrode plate is unitized with the insulation layers 8 that correspond to a separator. Consequently, a larger electrode plate area is made available, and discharge capacity per unit volume of battery is improved.

[0022]

Further, because interfacial bonding ability between an insulation layer and a positive electrode plate or negative electrode plate is improved, so that battery characteristics are improved.

[0023]

The embodiment described above is a case of an example where polyethylene is used as the polyolefin resin 1. However, the same effect can be obtained by the selection of an appropriate solvent that can be gelled when a polyolefinic material having crystalline structure other than polyethylene, such as polypropylene, polymethylpentene or polybutene, is used as the polyolefin resin 1.

[0024]

Examples of manufacturing methods that the present inventors tested and the preferred results were achieved will be described below.

[0025]

(EXAMPLE 1)

High density polyethylene powder as the polyolefin resin 1 and dichlorobenzene as the solvent 3 were mixed, and the mixture was heated until the whole mixture reached a temperature of 115°C to prepare the gel-like solution 5 having a state where only the surface of the polyethylene was viscous. The high density polyethylene powder used has a density of 0.94 g/cm<sup>3</sup> and a molecular weight of 125000. After rapidly cooling the gel-like solution 5 to 0°C, it was coated on a negative electrode plate with graphite as an active material. The electrode plate was dried and then cut to obtain a negative electrode plate for a lithium rechargeable battery. LiCoO<sub>2</sub> was used as an active material of the positive electrode plate.

[0026]

A battery prepared with the electrode plates described above had better discharge capacity per unit volume of battery than batteries using a common separator, and it also showed excellent high load characteristics.

[0027]

Each of the examples described below is achieved by the

change of a part of the example 1 described above. Only parts that were changed from the example 1 will be described below for descriptions of each example.

[0028]

(EXAMPLE 2)

Tetralin was used as the solvent 3, and the mixture of this solvent 3 and polyethylene powder was heated until the whole mixture reached a temperature of 105°C.

[0029]

(EXAMPLE 3)

Decalin was used as the solvent 3, and the mixture of this solvent 3 and polyethylene powder was heated until the whole mixture reached a temperature of 110°C.

[0030]

(EXAMPLE 4)

Low density polyethylene powder was used as the polyolefin resin 1. The mixture of the low density polyethylene powder and the solvent 3 was heated until the whole mixture reached a temperature of 90°C. The low density polyethylene powder has a density of 0.92 g/cm<sup>3</sup> and a molecular weight of 115000. In this example, the gel-like solution 5 was able to be obtained at a temperature of 90°C, a relatively low temperature, when low density polyethylene was used; the method may therefore be advantageous when practically used in the industry.

[0031]

(EXAMPLE 5)

Polypropylene powder (melting point from 158 to 160°C) was used as the polyolefin resin 1, and the mixture of this polypropylene powder and the solvent 3 was heated until the whole mixture reached a temperature of 140°C.

[0032]

(EXAMPLE 6)

Polymethylpentene powder was used as the polyolefin resin 1, and the mixture of this polymethylpentene powder and the solvent 3 was heated until the whole mixture reached a temperature of 150°C.

[0033]

(EXAMPLE 7)

Polybutene powder (melting point from 126 to 128°C) was used as the polyolefin resin 1, and the mixture of this polybutene powder and the solvent 3 was heated until the whole mixture reached a temperature of 120°C.

[0034]

(EXAMPLE 8)

The gel-like solution 5 is coated on a positive electrode plate or negative electrode plate with  $\text{LiCoO}_2$  as an active material.

[0035]

In nonaqueous-electrolyte rechargeable batteries using a

battery electrode plate obtained by each of the examples described above, it was also confirmed that desired charge-discharge cycle life was secured, excellent storage characteristics were obtained, and also discharge capacity was improved. Further, any battery obtained by each of the examples described above is prepared at costs lower than those of batteries using separators of polyethylene.

[0036]

[EFFECTS OF THE INVENTION]

According to the aforementioned manufacturing method of the battery, discharge capacity per unit volume of the battery is enhanced since electrode plate area is made larger, and battery characteristics such as cycle characteristics is improved since a bonding between a positive electrode plate or negative electrode plate and a surface of an insulation layer that corresponds to a conventional separator is improved.

[BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS]

Fig.1 schematically illustrates the manufacturing steps of a battery electrode plate according to a first embodiment of the invention.

[DESCRIPTION OF THE REFERENCE NUMERALS]

- 1 Polyolefin Resin
- 2 Vessel
- 3 Solvent
- 4 Heating Chamber

- 5 Gel-like Solution
- 6 Ice Water
- 7 Positive/Negative Electrode Plate
- 8 Insulation Layers
- 9 Drying Chamber

[DOCUMENT] ABSTRACT

[ABSTRACT]

[OBJECT] To provide a manufacturing method of a battery electrode which is capable of designing an area of an electrode plate larger, by providing an area of an insulation layer interposed between a positive electrode plate and a negative electrode plate same as an area of the positive electrode plate or negative electrode plate.

[SOLUTION]

A manufacturing method comprises the steps of: mixing a solvent 3 with a polyolefin resin 1 for being used as an insulation layer 8 of a positive electrode plate or negative electrode plate 7; preparing a gel-like solution 5 that is a gelled solution as a whole having a high viscosity by heating the mixture of the polyolefin resin 1 and the solvent 3 at a temperature at which a part or the whole of the polyolefin resin 1 melts; forming the insulation layer 8 by coating the gel-like solution 5 on a surface of the positive electrode plate or negative electrode plate 7; and heating the positive electrode plate or negative electrode plate 7 formed with the insulation layer 8.

[DRAWING] Figure 1



[Document] Drawing  
[Fig. 1]

